

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-242310

(43)Date of publication of application : 29.10.1991

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B01J 20/20

(21)Application number : 02-033691

(71)Applicant : HIRAYAMA CHUICHI
IHARA HIROTAKE
CHISSO CORP

(22)Date of filing : 16.02.1990

(72)Inventor : HIRAYAMA CHUICHI
IHARA HIROTAKE
KURISAKI HIDEO

(54) SPHERICAL POROUS CARBON PARTICLE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain spherical porous carbon particles suitable as an adsorbent for polymeric substances, etc., in high efficiency without causing blocking, aggregation, coagulation, etc., by crosslinking spherical cellulose with a crosslinking agent, subjecting to dehydrative condensation treatment and carbonizing by baking.

CONSTITUTION: A cellulose acetate is dissolved in an organic solvent, the solution is suspended in an aqueous solvent in the form of spherical droplets, the organic solvent is evaporated and the resultant cellulose ester particles are subjected to esterification, etc., to obtain spherical cellulose particles. The particles are crosslinked with a crosslinking agent (e.g. epichlorohydrin), subjected to dehydrative condensation treatment and finally carbonized by baking. The spherical porous carbon particle produced by this process has an average particle diameter of 1-300 μ m a pore-size distribution (measured by mercury injection method) having the peak of the pore number on the particle surface at a pore diameter exceeding 100 μ m; and an adsorptivity and holding time, etc., to enable the inclusion of protein, etc., into the pore.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A) 平3-242310

⑯ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 平成3年(1991)10月29日

C 01 B 31/02
B 01 J 20/20

1 0 1 B
A

6345-4C
6939-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑱ 発明の名称 球状多孔性炭素粒子及びその製造方法

⑲ 特 願 平2-33691

⑳ 出 願 平2(1990)2月16日

㉑ 発 明 者	平 山	忠 一	熊本県熊本市下南部町373番地12号
㉒ 発 明 者	伊 原	博 隆	熊本県熊本市清水町高平854番地2号
㉓ 発 明 者	栗 崎	秀 夫	熊本県水俣市築地4番218号
㉔ 出 願 人	平 山	忠 一	熊本県熊本市下南部町373番地12号
㉕ 出 願 人	伊 原	博 隆	熊本県熊本市清水町高平854番地2号
㉖ 出 願 人	チ ュ ソ 株 式 会 社		大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
㉗ 代 理 人	弁理士 藤 本 博 光		外2名

明 細 書

1. 発明の名称

球状多孔性炭素粒子及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒径が1~300 μ mであり、粒子表面での細孔の径径が100 \AA をこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布(水銀圧入法による)を持つ球状多孔性炭素粒子。

2. 球状セルロースを架橋剤で架橋後、脱水縮合処理し次いで炭化焼成することを得とする球状多孔性炭素粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、球状多孔性炭素粒子に関する。更に詳しくは、気体や有機物質の吸着剤、機能性物質の固定化用担体及び液体クロマトグラフィー用充

填剤等として有用な球状多孔性炭素粒子に関する。
(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来より多孔性炭素粒子は触媒用担体、吸着剤などの用途に用いられている。又、最近では医療用として人工肝臓や人工腎臓などの人工臓器として、更には多孔性炭素粒子の下記の特性によって液体クロマトグラフィー用充填剤として注目されこれらに用いることが検討され始めている。

以下に多孔性炭素粒子の一般的特性を示す。

(1) 機械的強度が大きい。

(2) 比表面積は、50~500 m^2/g で相応の液体クロマトグラフィーにおける試料の保持時間をもつ。

(3) 50 μ m以上の微細孔をもち、物質移動しやすい。

(4) 相互作用部位が粒子表面に均一に分布する。

(5) 広いpH領域の緩衝液が使用でき、化学的安定性が高い。

(6) 理論的に無極性不活性である。

(7) 耐熱性が高い。

(8) 形態安定性がある。

以上の特長は、液体クロマトグラフィー用充填剤等の上記用途に要請される条件をほとんど満たしている。本発明はこの液体クロマトグラフィー用充填剤等に用いることのできる炭素粒子を提供するものである。

多孔性炭素粒子の製造方法は、一般的には、カーボンブラックと樹脂バインダーとを押圧成形した後炭化焼成し焼成後得られた成形体を破砕して所望の粒径の粒子とする。しかしながら、成形体を破砕することにより得られる粒子は、破砕品のため球状とは言えず、液体クロマトグラフィー用充填剤としては不十分であった。この欠点を解消すべくカーボンブラックを予め球状化し、バインダーを含浸させ焼成する方法あるいは炭素源として、ポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニール等の合成重合物の球状粒子を用い加熱処理し炭素化する方法が提案されている(特開昭53-48989号公報、特開昭54-41296号公報)。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、セルロースが加熱によって溶融あるいは軟化することがない物質であることに着目し、セルロースを炭素源として用いれば加熱処理における粒子の変形、固着等の問題が解決でき、セルロース球状粒子を脱水縮合処理し、ついで加熱処理することにより球状炭素粒子が容易に得られること、また使用する球状セルロースの性状によって得られた球状炭素粒子の多孔性をコントロールできることを先に発見した(特願平1-240564号)が、これに使用されるセルロース球状粒子が架橋処理してあれば、更に、粒子表面での細孔の直径が100Åをこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布(水銀圧入法による)をもつ球状炭素粒子が得られることがわかり、本発明を完成するに至った。

本発明は、下記のものを含む。

(1) 平均粒径が1~300 μ mであり、粒子表面での細孔の直径が100Åをこえる位置に粒

特開平3-242310 (2)

しかし、いずれの方法においても炭化加熱処理する際バインダーあるいは合成重合物の溶解による粒子間の固着、焼化、凝集化が起こり、粒状粒子を得ることは困難であった。

加熱処理における溶解を防止するためには、例えば特開昭53-48989号公報に記載されているように、スルホン化、ニトロ化などの処理が行われているが、効果が充分とはいえなかった。

又、この様な方法で得られた炭素粒子には、樹脂からの炭素化過程における溶解の細孔の大きいものは得られず蛋白質の巨大分子を分離するには、はなはだ不都合であった。

特開昭59-128207号公報、特開昭51-116193号公報では、細孔の大きい炭素粒子を得る為に炭素原料に第2成分を加え、造粒炭化する過程において加えた第2成分を除去する方法が記されているが、操作が複雑な上に第2成分が合成樹脂系のものであるため、先に述べた様に球状粒子を得ることは困難であった。

子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布(水銀圧入法による)を持つ球状多孔性炭素粒子。

(2) 球状セルロースを架橋剤で架橋後、脱水縮合処理し次いで炭化焼成することを得たとする球状多孔性炭素粒子の製造方法。

本発明に用いられる球状セルロース粒子は、真球状でありその製造方法としては、次の様な例があるが特に限定されるものではない。

① 特開昭53-86749号公報に記載の方法で、セルロース酢酸エステルを有機溶媒中に溶解し、この溶液を水性溶媒中に懸濁させて球状化し、有機溶媒を蒸発させてセルロースエステル粒子を得、これをケン化後セルロース粒子とする方法。

② ①の工程の応用でセルロース許諾エステルの溶液に脂肪族高級アルコール等を加えて、多孔性を調節する特開昭56-24429号公報に記載の方法。

③ セルロースをバラホルムアルデヒドとジメ

特開平3-242310 (3)

テスルホキシドの重合溶液にとかして造粒する特開昭57-159801号公報、特公開57-159802号公報に記載の方法。

④ セルロースを水酸化第2期、塩化第1期の濃アンモニア水に溶解して造粒する特開昭52-11237号公報に記載の方法。

⑤ ビスコースを炭圧器油中に分散させて造粒する特開昭51-5361号公報に記載の方法。

⑥ セルロースをチオシアン酸カルシウム塩溶液に溶解させて造粒する特開昭55-44312号公報に記載の方法。

⑦ 結製リッターを銅アンモニア溶液に溶解させて造粒する特開昭48-60754号公報に記載の方法。

⑧ ビスコースと水溶性アニオン性高分子化合物とを混合してビスコースの分散液を生成せしめ加熱し凝固させる特開昭61-241337号公報に記載の方法。

用いる球状セルロース粒子は平均粒子径が3~300 μ mのものがよい。

ロヒドリンで処理する方法が記載されている。特開平1-217041号公報にはセルロースを水酸化カリウムの存在下で炭化することにより耐圧性に優れた炭質セルロースを得る方法が記載されている。これらのいずれの方法も本発明に使用しうる。

炭質球状セルロース粒子は、水等を含む場合は通常乾燥して使用する。乾燥方法は特に限定されないが、例えば、ろ過して大部分の液体を除去した後加熱乾燥する方法、アルコール、エーテル、アセトン等の溶媒に置換後減圧乾燥する方法等がある。

炭質球状セルロース粒子はまず加熱脱水縮合処理（予炭化）に付する。この処理は、100~400℃で、好ましくは200~300℃で3~6時間行われ、真空又は不活性ガス雰囲気下で実施であるが、酸性ガス、例えば乾燥塩化水素ガスの存在下に実施することも反応の促進に有効である。

炭質球状セルロース粒子を炭化焼成するには、電気炉またはロータリーキルン等を用い、窒素、

次に、これら球状セルロース粒子に炭化を施す。球状セルロース粒子に炭化を施すとセルロースの3次元構造が炭化剤により著しく強化された後の加熱処理の際、粒子間の固着、塊化、凝集を引き起こさないばかりかボアの保持がきわめて良好に行われる。

セルロースの炭化方法としては種々あるが、炭化反応操作の容易さ、炭化後の炭化部分の安定性、非イオン性であることなどから、アルカリ性物質の存在下に炭化剤（ポリハロゲン化合物、ハロオキシラン化合物、ポリオキシラン化合物等）を用いさせる方法が一般に行われている。また、ポリアミン化合物、ポリイソシアナート化合物等の多官能性炭化剤も有用である。例えば、特公開43-10059号公報にはセルロース粉末を水酸化ナトリウム溶液で処理してアルカリセルロースとし、ついでエピクロロヒドリンで処理する方法が記載されており、日本化学会誌1981(12)P1890~1891にはセルロース球状粒子を水酸化ナトリウム水溶液で処理し、ついでエピ

アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で加熱焼成するのがよい。均一に炭化焼成するためにはロータリーキルン、流動床炉等の非固式炉が望ましい。焼成温度は低すぎると炭化が進まないし、高すぎると炭化の進行を促進することはないため、通常500~3000℃が望ましい。特に2000~3000℃で行うとグラファイト化が起こることにより得られる球状炭素粒子の密度が上がり、炭素化工程におけるセルロースの芳香族化が減少しクロマトグラフィー操作において、不要な非特異吸着が減少するという利点がある。昇温速度については、速すぎると球状粒子の形状が保たないので、5~1000℃/時間、望ましくは、50℃~500℃/時間が好適である。焼成時間は、昇温速度に依存する。50℃~500℃/時間の昇温速度であれば希望する温度に達したのち0.1~24時間あれば炭化焼成は達成される。このようにして平均粒径が1~300 μ mであり、粒子表面での細孔の直径が100Åをこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面

特開平3-242310(4)

での細孔の大きさの分布を持つ球状多孔性炭素粒子を得ることができる。

〔実施例〕

以下に実施例として、架橋球状セルロース粒子を出発原料とした球状炭素粒子の製造方法及び得られた粒子の使用例を示すが本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。以下の例で、平均粒径の測定はコールターカウンター（モデル T A II コールターエレクトロニクス社製）で測定した。

細孔のサイズは、ポアサイザー9310（韓島洋製作所製）を用い水銀圧入法により、細孔の直径の分布を測定した。

〔実施例1〕

特開昭55-44312号公報の実施例1の方法で造粒したセルロースゲルのサクションドライ品100gを300mlのヘプタン中に攪拌分散し50重量%水酸化ナトリウム水溶液36gを添加して要温で6時間攪拌した。これに30gのエピクロロヒドリンを加え、更に50℃で6時間攪拌

し、50重量%水酸化カリウム水溶液120gを加え、次いで100gの1,3-ジクロロ-2-プロパノールを加え70℃で6時間攪拌した。

反応終了後ろ過し、水洗いして球状架橋セルロース粒子を得た。得られた球状架橋セルロース粒子のサクションドライ品190gをジオキサン及びエーテル各400mlで洗浄し、溶媒置換を行った後ロータリーエバポレーターで真空乾燥した。得られた乾燥セルロース粒子を更に乾燥塩化水素雰囲気中で350℃で4時間加熱処理し、脱水縮合処理を行った。

得られた粒子を流動床炉に入れアルゴンガス雰囲気中1000℃まで20時間、更に2800℃まで21時間かけ昇温し、2800℃で0.5時間炭化焼成して球状炭素粒子17gを得た。

得られた炭素粒子は固着、塊化、凝集がなく平均粒径は31 μ m、粒子表面における細孔の数の分布のピークは250Åであった。

〔実施例3〕

市販されている真球状架橋セルロース粒子（セ

した。反応終了後ろ過し水洗いして球状架橋セルロース粒子を得た。

球状架橋セルロース粒子のサクションドライ品100gをメタノール、エタノール、エーテルを用い各々240mlで順次洗浄し溶媒置換を行った後ろ過しロータリーエバポレーターで真空乾燥を行った。得られた乾燥架橋セルロース粒子を更に、乾燥塩化水素ガス雰囲気下300℃で3時間加熱処理し、脱水縮合処理を行った。

得られた粒子をロータリーキルンを用い窒素気流中300℃まで4時間、300℃から1000℃まで14時間で昇温し、この温度で4時間炭化焼成して球状炭素粒子10gを得た。

得られた炭素粒子は固着、塊化、凝集がなく平均粒径は28 μ m、粒子表面における細孔の数の分布のピークは1100Åにあった。

〔実施例2〕

特開昭56-24429号公報の実施例1の方法で造粒したセルロースゲルのサクションドライ品200gを600mlのジオキサン中に攪拌分散

ルロファイン（商標）GCL-1000タイプチソ製）のサクションドライ品500gをメタノール2 β 、エタノール1 β で各々洗浄し、溶媒置換を行った後、ろ過しロータリーエバポレーターで真空乾燥を行った。得られた乾燥セルロース粒子を更に乾燥塩化水素ガス雰囲気下300℃で6時間加熱処理して、脱水縮合処理を行った後、この粒子をアセトン2 β で洗浄しろ過しロータリーエバポレーターで真空乾燥した。

得られた粒子をロータリーキルンを用いアルゴンガス雰囲気中で300℃まで4時間、300℃から1000℃まで14時間、1000℃から2200℃まで5時間で昇温し、2200℃で2時間炭化焼成して、球状炭素粒子50gを得た。得られた炭素粒子は固着、塊化、凝集がなく平均粒径は10 μ m、粒子表面における細孔の数の分布のピークは560Åであった。

〔比較例1〕

実施例1において、セルロースゲルを架橋を行わずそのままサクションドライにして使用し、架

特開平3-242310 (5)

機の状態を除き他を全く同様な条件で行い、炭素粒子8gを得た。

得られた炭素粒子の平均粒径は1.3 μ m、粒子表面における細孔の数の分布のピークは6.2Åであった。

(比較試験1)

実施例1及び比較例1で得られた粒子を比較する為に、 ϕ 0.5cm \times 50cmのカラムに充填し、チログロブリン(分子直径およそ190Å)溶液(100mg/0.01Mリン酸バッファー(pH7.0)+2M NaCl 1ml)を流し、更に0.01Mリン酸バッファー(pH7.0)+2M NaClを流して溶出されてきた未吸着のチログロブリンを回収して、粒子に吸着されたチログロブリンの量を求めた。

その結果を表1に示す。

表 1

	実施例1のカラム	比較例1のカラム
チログロブリン 吸着量	48mg	3mg

〔発明の効果〕

以上詳細に説明した様に本発明によれば、粒子表面での細孔の直径が100Åをこえる位置に粒子表面での細孔の数のピークのある粒子表面での細孔の大きさの分布を持つ球状炭素粒子を固相、酸化、凝集させることなく、高収率で製造することができる。

この様にして得られた多孔性炭素粒子は、機械的強度が大きく、蛋白質等の巨大分子を細孔内に収め込めるため吸着量、保存時間が大きく、球状であるから、高分子物質の吸着剤、クロマトグラフィ用充填剤等に極めて有用である。

出願人代理人 藤 本 博 光